

CIPS.

MODELE MATHEMATIQUE DE LA
POLLUTION EN MER DU NORD.

TECHNICAL REPORT.
1973/CHIM. 01

This paper is not to be cited without prior reference to the author.

ETUDE DU COMPORTEMENT DES NITRATES DANS LES SEDIMENTS DU
BASSIN DE CHASSE D'OSTENDE.

par Gilles BILLEN et Jean-Pierre VANDERBORGH

Lab. voor Ekologie en Systematiek, VUB

Lab. de Chimie Industrielle, ULB.

Dans le cadre d'une étude intégrée des transferts de l'azote dans le Bassin de Chasse d'Ostende (PODAMO, 1974 a,b,c,d), l'étude des transformations de l'azote dans les sédiments a été entreprise à l'aide de méthodes chimiques et bactériologiques. Un premier article (PODAMO, 1974 c) décrivait le comportement de l'azote organique et de l'ammonium dans les sédiments. Dans ce travail les phénomènes de nitrification et de dénitrification avaient été négligés en première approximation. Le présent rapport rassemble les résultats obtenus en 1973 concernant le comportement des formes oxydées de l'azote (NO_3^- et NO_2^-) et les discute à l'aide d'un modèle mathématique simplifié de la concentration en nitrates dans les sédiments.

BIOTOPE ET METHODES.

Comme précédemment, nous distinguons dans les sédiments du Bassin de Chasse d'Ostende une zone sableuse contenant moins de 3 % de matière organique, et une zone vaseuse contenant de 3.5 à 6 % de matière organique (WOLLAST & DEHAIRS 1972). Dans ces deux zones, des échantillons non perturbés de sédiments ont été prélevés à diverses périodes de l'année, au moyen de tubes de plastique munis d'un piston.

Les méthodes bactériologiques et chimiques utilisées pour l'étude de ces carottes ont été décrites précédemment (PODAMO, 1974 c).

Les profils de potentiel rédox ont été obtenus par mesure directe sur le sédiment dans l'heure suivant le prélèvement au moyen d'une électrode de platine filiforme.

RESULTATS.

Profils expérimentaux de la concentration en nitrates dans les sédiments

Les profils obtenus dans la zone vaseuse et dans la zone sableuse pour la concentration de l'eau intersticielle en nitrates et en nitrites sont donnés dans la figure 1.

Dans la zone sableuse, l'allure du profil varie suivant la concentration en nitrates de l'eau surnageante. Si celle-ci est élevée, le profil montre une décroissance régulière avec un gradient négatif à l'interface eau-sédiment; dans cette situation, les nitrates et nitrites de l'eau du bassin diffusent vers les sédiments où ils sont consommés (probablement par la dénitrification). Si la concentration en nitrate dans l'eau est faible, le profil montre au contraire un maximum dans les sédiments, avec un gradient positif à l'interface; l'existence de ce maximum ne peut s'expliquer que si une nitrification se déroule dans les sédiments, une partie des nitrates produits diffusant vers l'eau du bassin.

Dans la zone vaseuse, par contre, le profil est toujours décroissant, quelle que soit la concentration de l'eau en nitrates.

Il est donc permis de supposer que la zone vaseuse n'est jamais le siège d'une nitrification importante, alors que dans la zone sableuse la nitrification se déroule au moins à certaines périodes de l'année.

Deux types de résultats confirment cette hypothèse: la mesure du potentiel rédox et de l'incorporation de bicarbonate.

Profils du potentiel rédox.

L'activité des organismes chémoautotrophes dépend étroitement de la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du milieu, puisque celui-ci détermine si la réaction dont ces organismes tirent leur énergie est effectivement ou non exoénergétique. Bien que les mesures de Eh effectuées à l'aide d'une électrode de platine ne fournissent pas la valeur thermodynamique du potentiel rédox (STUMM, 1966), une étude de la nitrification dans l'estuaire de l'Escaut (BILLEN, 1974) a permis de montrer la possibilité de définir de façon précise une limite empirique en terme de potentiel à l'électrode de platine au delà de laquelle seulement se produit la nitrification. Les données obtenues dans l'Escaut permettent de situer cette limite vers 210 mV à pH 7.8. Les deux profils de Eh mesurés dans les sédiments du Bassin de Chasse montrent clairement que cette limite est dépassée dans la partie supérieure des sédiments de la zone sableuse, alors que dans la zone vaseuse, le potentiel est inférieur à 200mV dès les premiers millimètres (Fig. 2).

Activité d'incorporation de bicarbonate.

L'incorporation biologique de bicarbonate à l'obscurité résulte d'une part de l'incorporation anaplérotique par les organismes hétérotrophes, et d'autre part de l'incorporation autotrophe due aux métabolismes bactériens tels que nitrification, ferrooxydation, sulfooxydation etc...

Les profils d'incorporation de bicarbonate réalisés dans les diverses zones du Bassin de Chasse montrent que celle-ci est beaucoup plus intense dans la zone sableuse (pauvre en matière organique) que dans la zone vaseuse (riche en matière organique). Ceci est probablement dû à une plus grande activité des métabolismes chémoautotrophes dans la zone sableuse. (Figure 3).

DISCUSSION.

La discussion des profils de concentration en nitrates dans les sédiments est facilitée par l'utilisation d'un modèle mathématique simplifié qui permet de relier les profils observés à l'intensité de l'activité biologique dans les sédiments. Dans l'état actuel de cette étude, ce modèle reste essentiellement qualitatif. Notre objectif est de comprendre l'allure générale des phénomènes plutôt que de tenter des évaluations quantitatives précises. Toutefois le modèle est utile d'une part en ce qu'il permet de fixer des ordres de grandeur pour les activités biologiques, et d'autre part parce qu'il montre qualitativement l'effet de la variation de certains paramètres.

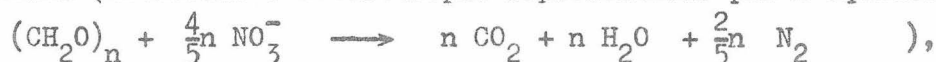
Cas de la zone vaseuse.

Dans cette zone, seule la dénitrification intervient. En supposant pour simplifier la répartition des organismes responsables comme homogène dans les 10 premiers centimètres, son intensité globale peut être considérée comme dépendant de la concentration en nitrates selon une loi de type Michaelis-Menten. PAINTER, 1970 a relevé dans la littérature des valeurs du K_m de la nitrate réductase dissimilative variant de 160 μM à 5100 μM . Comme la concentration en nitrate dans les sédiments que nous étudions est toujours inférieure à 100 μM , il est justifié de représenter la dénitrification par un terme proportionnel à la concentration en nitrate:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_{\text{dénitr.}} = K_d \cdot c$$

où c est la concentration en nitrate dans l'eau intersticielle.

Une valeur limite maximale de k_d peut être établie en exprimant que la dénitrification (métabolisme hétérotrophe représentable par l'équation globale



ne peut en aucun cas avoir une intensité supérieure à l'activité hétérotrophe totale estimée dans la zone vaseuse (PODAMO, 1974 c). Ceci nous amène à écrire

$$k_d \leq 4500 \text{ an}^{-1}.$$

En fait une valeur beaucoup plus faible est possible, la dénitrification pouvant très bien ne représenter qu'une toute petite partie de l'activité hétérotrophe totale.

L'équation diagénétique pour les nitrates peut s'écrire:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D_s \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) - \omega \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) - k_d \cdot c$$

où D_s est le coefficient de diffusion moléculaire = $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

ω est la vitesse de sédimentation = env. 1 cm/an

En supposant qu'un état stationnaire s'établit rapidement, l'équation peut s'écrire:

$$D_s \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) - \omega \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) - k_d \cdot c = 0$$

avec les conditions aux limites: $x = 0$, $c = C_0$

$x \rightarrow \infty$, $c = 0$

La solution de cette équation est une exponentielle décroissante:

$$c \simeq C_0 e^{-\left(\sqrt{\frac{k_d}{D_s}} + \frac{\omega}{2D_s}\right) x}$$

La figure 4 montre que cette équation peut rendre compte des profils observés si l'on fixe k_d à 68 an^{-1} pour les profils B 22.3.73 et B 9.5.73 et à 528 an^{-1} pour le profil B 29.5.73, deux valeurs qui satisfont la condition limite que nous avons fixée plus haut.

Cas de la zone sableuse.

La répartition des nitrates dans les sédiments de cette zone résulte de l'action conjuguée de la nitrification et de la dénitrification, le second processus succédant au premier dès que le potentiel rédox dépasse la valeur limite pour laquelle la réaction d'oxydation de l'ammonium cesse d'être exoénergétique.

La nitrification consiste en fait en deux étapes: oxydation de l'ammonium en nitrite (Nitrosomonas) et de nitrite en nitrate (Nitrobacter).

Les valeurs de K_m par rapport à l'ammonium pour Nitrosomonas citées par PAINTER (197

(71 μM à 20°C) montrent qu'aux concentrations existant dans les sédiments (200 à 500 μM), l'activité de cet organisme est saturée par rapport à l'ammonium. Si nous considérons que cette étape est l'étape limitante du phénomène, nous pouvons représenter la nitrification par un seul terme constant:

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{nitr.}} = k_n \cdot$$

Une méthode directe d'estimation de l'activité nitrifiante in situ est mise au point en ce moment. En attendant ses résultats, une valeur limite supérieure peut être fixée par le fait que la nitrification ne peut en aucun cas être supérieure à l'ammonification. Celle-ci avait été estimée dans la zone vaseuse à environ 120 $\mu\text{moles/cm}^2\cdot\text{an}$ (PODAMO, 1974 c). Ceci est une valeur maximum pour la zone sableuse moins riche en matière organique.

L'équation diagénétique à l'état stationnaire s'écrit donc:

$$D_s \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - \omega \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) + k_n \cdot \xi(x) - k_d \cdot c (1 - \xi(x)) = 0$$

où $\xi(x) = 1$ pour $x < x_n$
 $= 0$ pour $x > x_n$, x_n étant la profondeur à laquelle le potentiel rédox limite de la nitrification est atteint.

Les conditions aux limites sont $x = 0$, $c = C_0$

$$x \rightarrow \infty, c = 0$$

Pour résoudre l'équation il faut de plus imposer la continuité de la concentration, et de sa dérivée première (puisque'il n'y a pas de source ou de puits ponctuels) en $x = x_n$.

Si l'on néglige le terme de sédimentation, la solution de cette équation est:

$$\begin{aligned} \text{pour } x < x_n, c &= -\frac{k_n}{2D_s} x^2 + A x + C_0 \\ \text{avec} \quad A &= \frac{\frac{k_n}{D_s} \left(\frac{x_n^2}{2} + \frac{D_s}{k_d} x_n \right) - C_0}{x_n + \sqrt{\frac{D_s}{k_d}}} \\ \text{pour } x > x_n, c &= B e^{-\sqrt{\frac{k_d}{D_s}} (x - x_n)} \\ \text{avec} \quad B &= -\frac{k_n}{2D_s} x_n^2 + A x_n + C_0 \end{aligned}$$

Cette solution a été représentée graphiquement dans les figures 5 et 6 pour diverses valeurs des paramètres k_n et x_n . La comparaison avec le profil expérimental indique que l'ordre de grandeur probable de la nitrification se situe entre 10^3 et 10^4 $\mu\text{moles/dm}^3\text{séd. an}$ selon qu'elle se déroule respectivement sur une profondeur de 5 ou 1 cm. Ceci représente une nitrification totale (intégrée sur la profon-

deur) variant de 5 à 10 $\mu\text{moles/cm}^2 \cdot \text{an}$, c'est à dire de 4 à 8 % de la valeur de l'ammonification estimée dans la zone vaseuse.

La figure 7 montre l'effet de l'augmentation de la concentration en nitrates dans l'eau du bassin (Co) sur l'allure du profil dans les sédiments. Le gradient à l'interface sédiment-eau, qui régit la diffusion des nitrates entre les sédiments et l'eau, est donné par $(\frac{dc}{dx})_{x=0} = A$. Pour une valeur donnée de k_n et de x_n , ce gradient peut donc être positif ou négatif selon la valeur de Co. En d'autres termes, un sédiment dans lequel se déroule une certaine nitrification peut se comporter, selon la concentration de l'eau sus-jacente comme source ou comme consommateur de nitrates. C'est ainsi qu'au Bassin de Chasse, au début de la saison où la concentration en nitrates est très élevée, les sédiments, même dans la zone sableuse où une nitrification a lieu, concourent à consommer ces nitrates et en expliquent en partie la disparition rapide (PODAMO, 1974 d).

REFERENCES.

- BILLEN, G., 1974. Nitrification dans l'estuaire de l'Escaut; relation entre l'activité nitrifiante et le potentiel rédox. Technical Report CIPS, Projet Mer.
- PAINTER, H.A., 1970. A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in microorganisms. Water Research, 4, 393-450.
- PODAMO, Jo, 1974 a. Essai de bilan annuel du transfert de l'azote dans le bassin de Chasse d'Ostende.
I. Utilisation de l'azote par le phytoplancton et le phytobenthos
1974 b. II. Le rôle du zooplancton dans le cycle de l'azote.
1974 c. III. Recyclage de l'azote dans les sédiments.
à paraître dans Hydrobiol. Bull.
(également publiés sous forme de Technical Reports CIPS-Mer)
- 1974 d. Les transferts de l'azote au Bassin de Chasse d'Ostende.
Technical Report CIPS-Projet Mer.
- STUMM, W. 1966. Redox potential as an environmental parameter: conceptual significance and operational limitation. Proc. Int. Water Pollut. Res. Conf. (3rd, Munich) 1, 283-308.
- WOLLAET, R & DEHAIRS, P., 1972. Sedimentologisch onderzoek van de Spuikom te Oostende. Biol. Jb. Dodonaea, 40, 323-333.

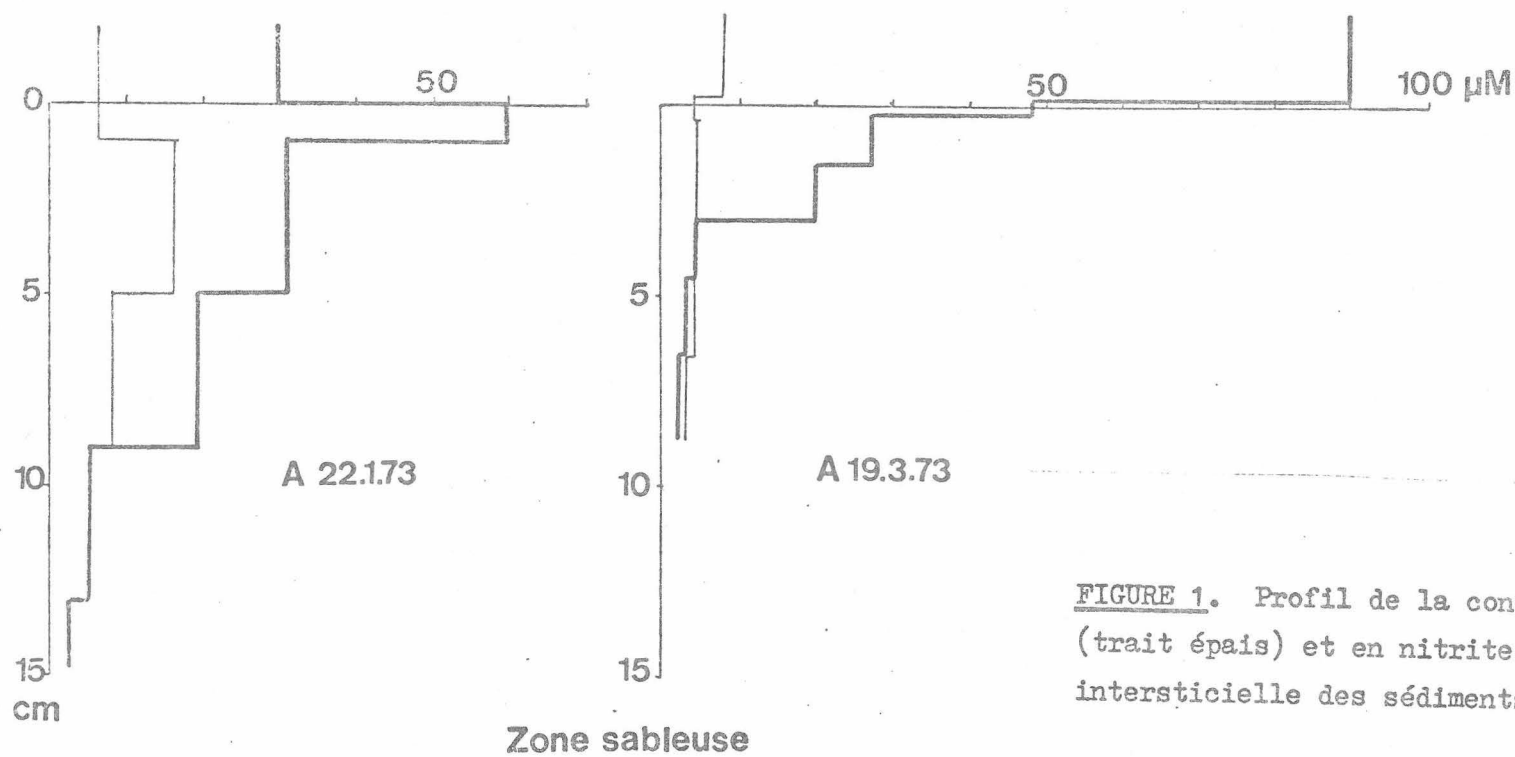
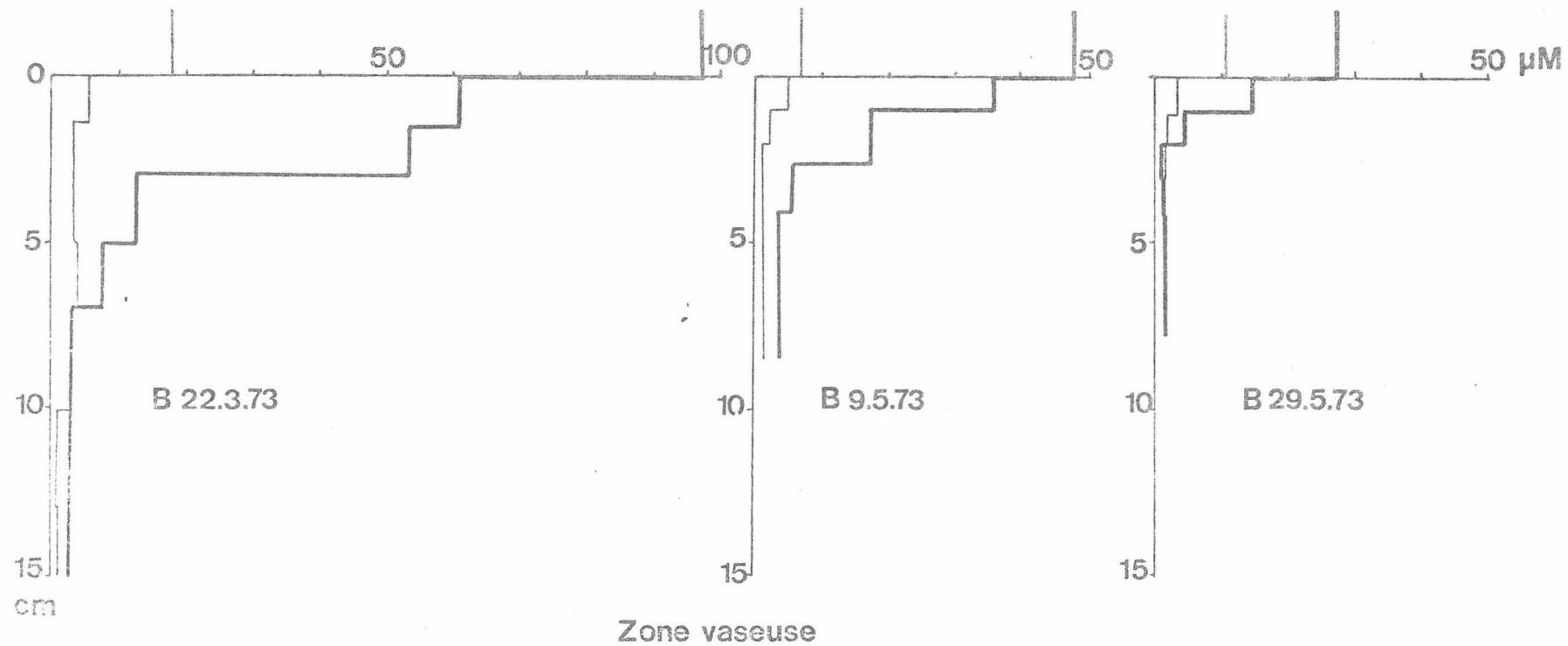


FIGURE 1. Profil de la concentration en nitrate (trait épais) et en nitrite (trait fin) dans l'eau intersticielle des sédiments du Bassin de Chasse.

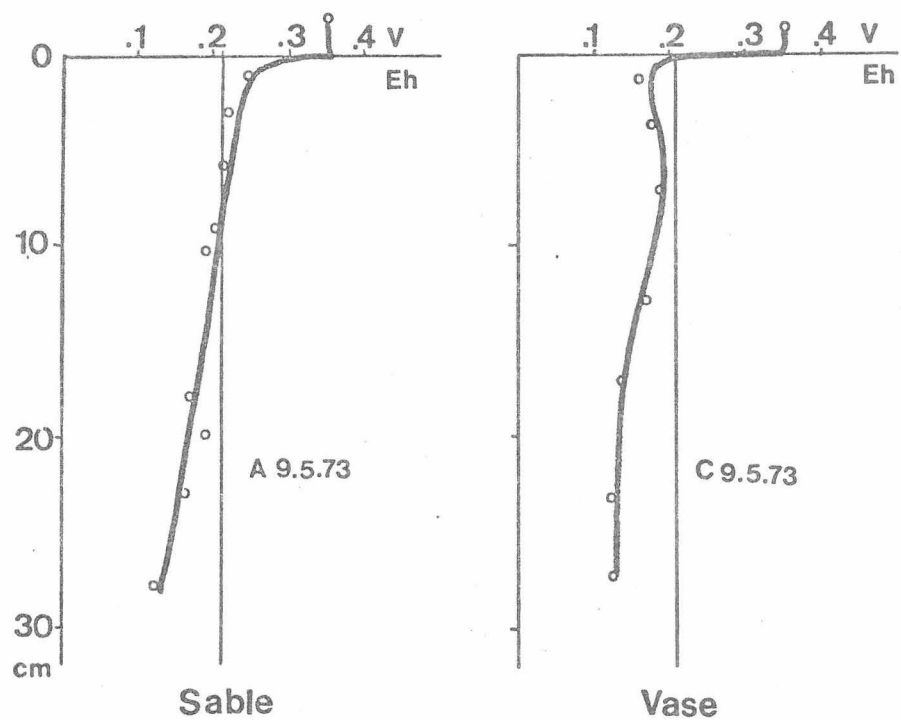


FIGURE 2. Profils de Eh (mesuré à l'électrode de platine) dans les sédiments des deux zones du Bassin de Chasse.

La ligne verticale à 210 mV représente la limite empirique de nitrification.

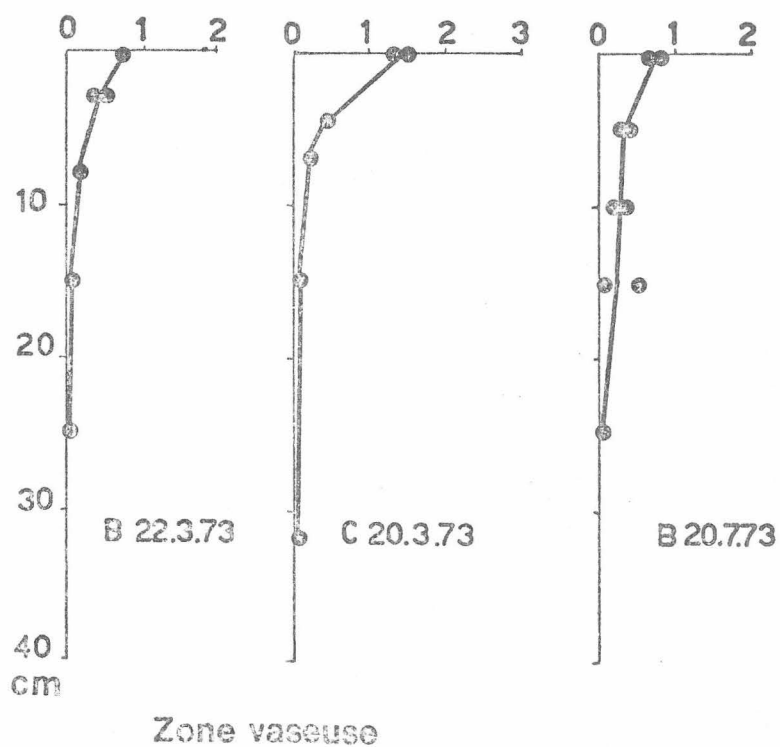
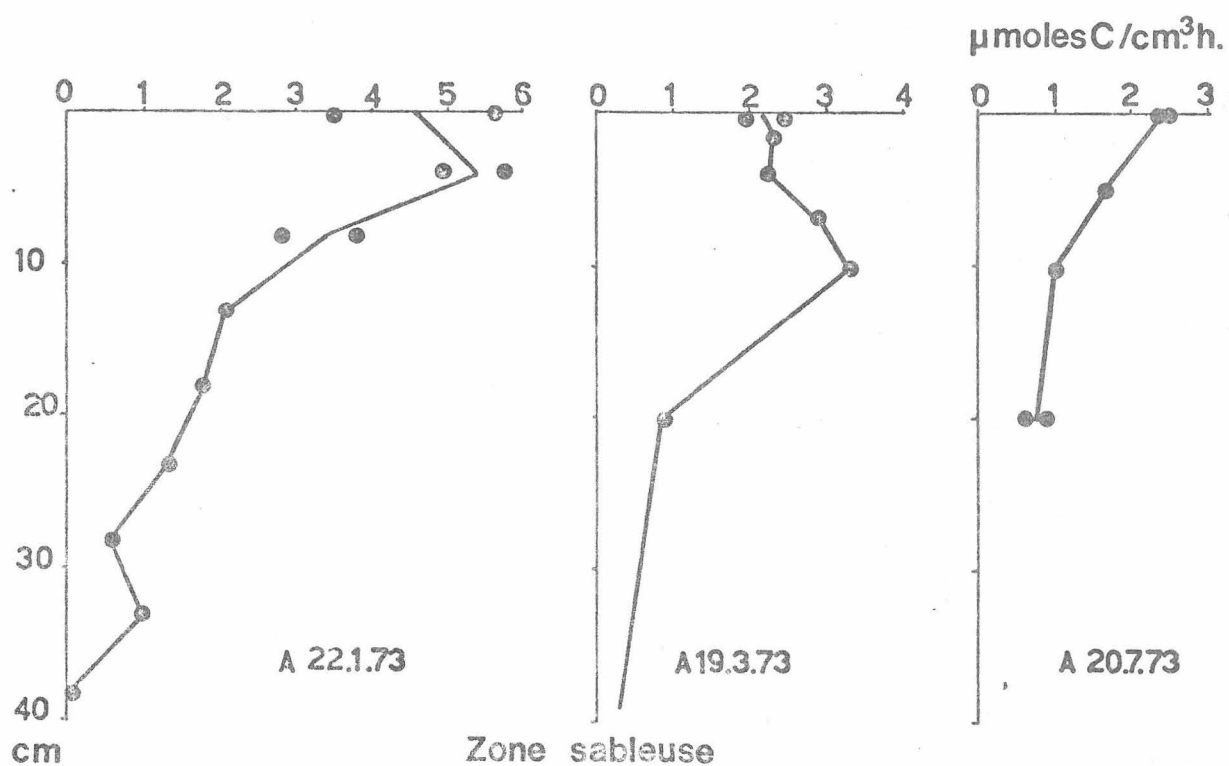


FIGURE 3. Incorporation biologique de bicarbonate à l'obscurité dans les sédiments des deux zones du Bassin de Chasse d'Ostende.

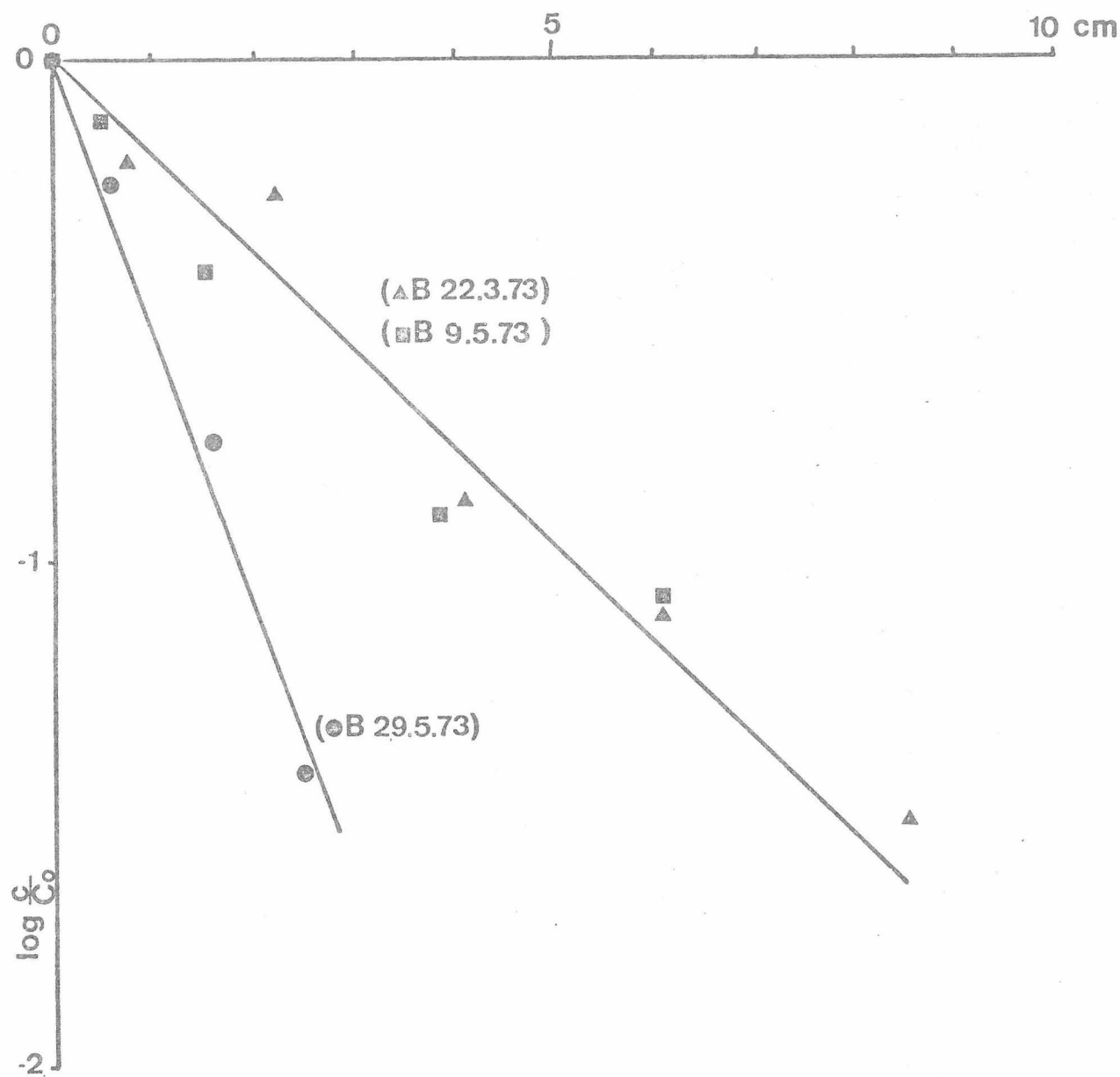


FIGURE 4. Ajustement aux données expérimentales des paramètres du modèle de concentration en nitrate dans l'eau intersticielle des sédiments de la zone vaseuse.

$$2,3 \cdot \log \frac{e}{C_0} = -\left(\sqrt{\frac{k_d}{D_s}} + \frac{\omega}{2D_s}\right) x .$$

$$D_s = 3.15 \text{ dm}^2 \cdot \text{an}^{-1}$$

$$\omega = 0.1 \text{ dm}$$

$$k_d = 68 \text{ an}^{-1} \text{ pour B } 22.3.73 \text{ et B } 9.5.73.$$

$$528 \text{ an}^{-1} \text{ pour B } 29.5.73.$$

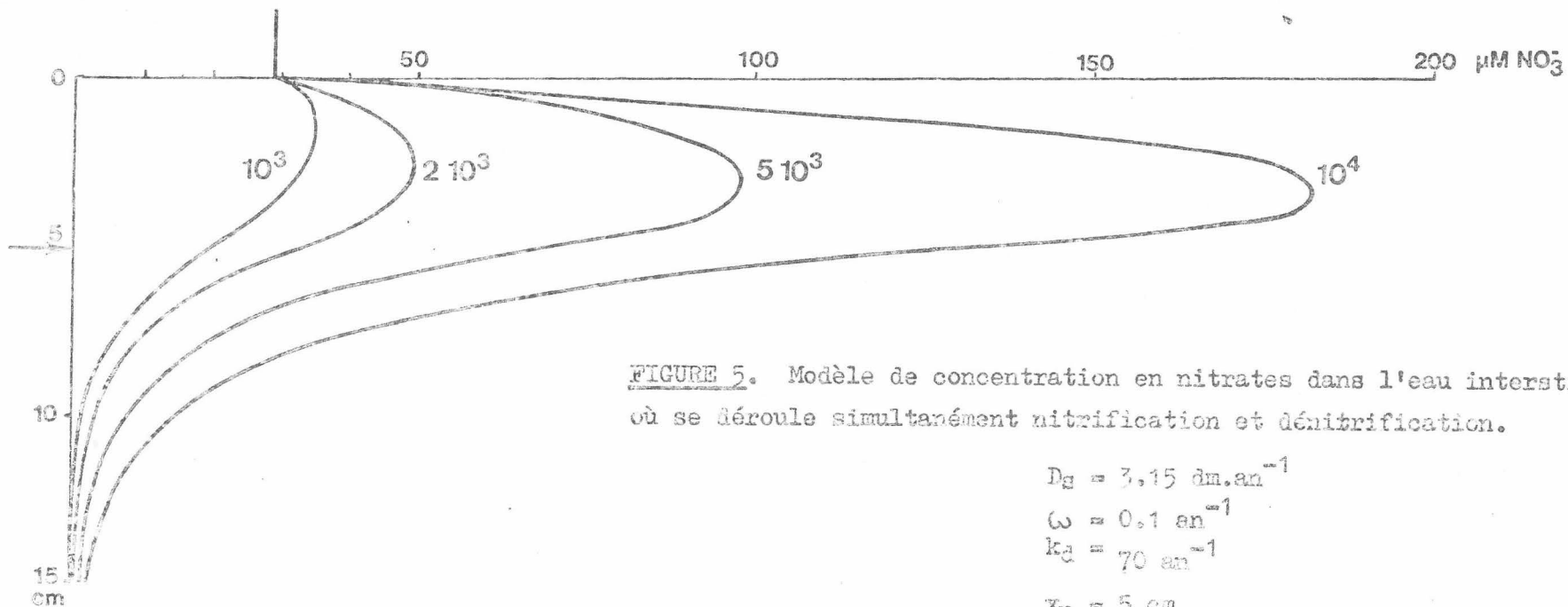


FIGURE 5. Modèle de concentration en nitrates dans l'eau intersticielle de sédiments où se déroule simultanément nitrification et dénitrification.

$$D_g = 3.15 \text{ dm.an}^{-1}$$

$$\omega = 0.1 \text{ an}^{-1}$$

$$k_d = 70 \text{ an}^{-1}$$

$$x_n = 5 \text{ cm}$$

Effet de la variation de k_n ($\mu\text{M/dm}^3.\text{an}$).

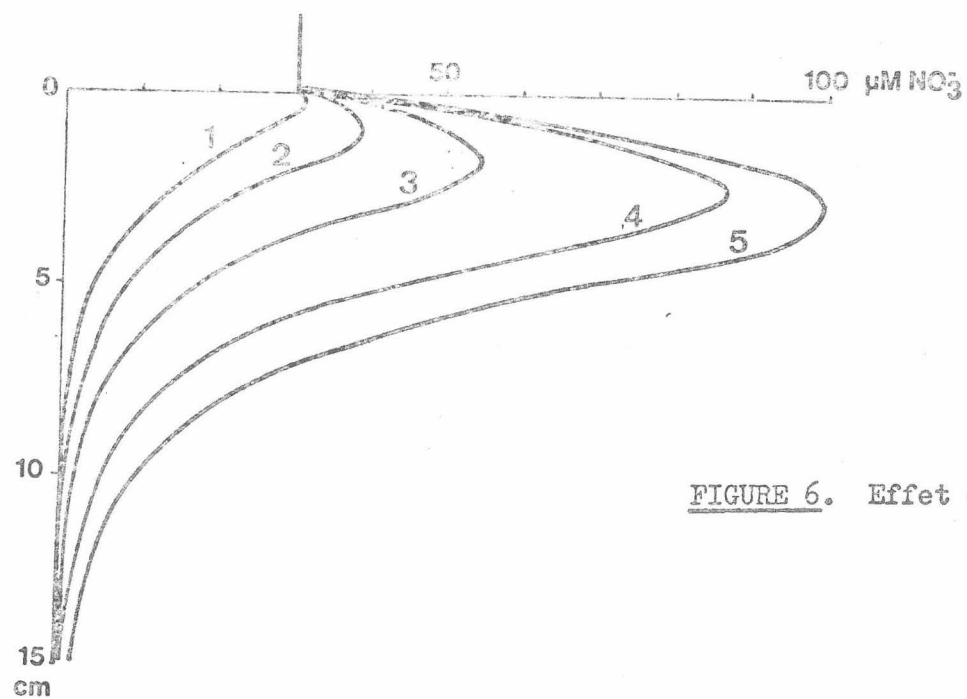


FIGURE 6. Effet de la variation de x_n (cm)

$$k_n = 5 \cdot 10^3$$

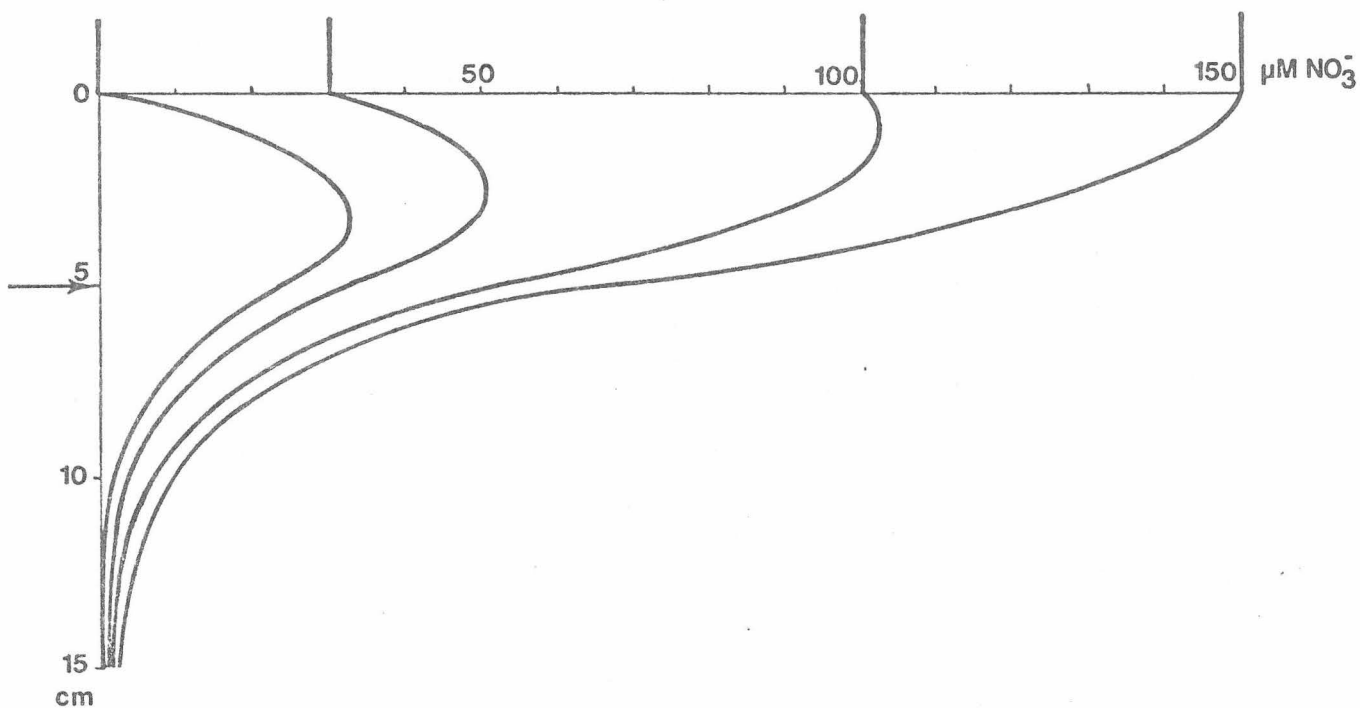


FIGURE 7. Modèle de concentration en nitrates dans l'eau intersticielle de sédiments où se déroule simultanément nitrification et dénitrification.

Effet de la variation de C_0 .

$$D_s = 3.15 \text{ dm}^2 \cdot \text{an}^{-1}$$

$$= 0.1 \text{ dm}$$

$$k_d = 70 \text{ an}^{-1}$$

$$x_n = 5 \text{ cm}$$

$$k_n = 2 \cdot 10^3 \text{ } \mu\text{moles} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{an}^{-1}$$